Ueber Berylliummetall und Berylliumchromverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,
der Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 17. Juli 1913 von

MAX. ENGELHARD
aus Frankfurt a. M.

MÜNCHEN 1914.
Druck von Franz X. Seitz, Buttermelcherstrasse 16.

Ueber Berylliummetall und Berylliumchromverbindungen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät, Sektion II,
der Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 17. Juli 1913 von

MAX. ENGELHARD
aus Frankfurt a. M.

ACAD.
LUDW. MAT.
BIBL.

MÜNCHEN 1914.
Druck von Franz X. Seitz, Buttermelcherstrasse 16.

Meinen Eltern!

Die folgende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität München ausgeführt.

Die Anregung zur Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. Benno Bleyer, der mir auch bei der Ausführung in liebenswürdiger Weise mit seinem Rat zur Seite stand.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Kaiserl. Geh. Reg.-Rat und Kgl. Obermedizinalrat Professor Dr. med. et phil. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. Benno Bleyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Einleitung.

DIE seltenen Metalle und ihre Verbindungen wurden erst in den letzten Jahren einer eingehenden Untersuchung unterworfen, wodurch in vielen Fällen deren ausgedehnte praktische Verwertung möglich wurde. Das Beryllium, über dessen Stellung als typisches Element in der zweiten Gruppe des periodischen Systems in früheren Jahren lebhaft diskutiert wurde, erfuhr erst in den allerletzten Jahren durch Herrn Privatdozent Dr. Benno Bleyer und seine Mitarbeiter eine eingehende Bearbeitung.

Auf Veranlassung des ersteren wurden die vorliegenden Untersuchungen, die als Beitrag zur Chemie des Berylliums und seiner Verbindungen dienen sollen, unternommen. Sie behandeln:

1. die Herstellung des bis jetzt praktisch unzulänglich gewesenen metallischen Berylliums auf aluminothermischem Wege und das Studium des chemischen und physikalischen Verhaltens dieses Metalles,[1])

2. physikalisch-chemische Untersuchungen über das System $BeO—CrO_3—H_2O$ und

3. Nachprüfung der Literaturangaben über Beryllium-chromite.

[1]) Das unten beschriebene Verfahren zur Herstellung von Metallen und Metalloiden oder deren Legierungen durch Reduktion von sauerstoffhaltigen Verbindungen wurde zum Deutschen Reichs-Patent angemeldet.

Das metallische Beryllium und seine aluminothermische Darstellung.[1])

Das Beryllium stellt wohl das am wenigsten bekannte und am mangelhaftesten studierte Glied in der Reihe der sogenannten typischen Elemente dar; das hat wohl seinen Grund darin, dass es bis jetzt kaum gelungen ist, das Metall in reinem Zustand herzustellen. Die Angaben über die Eigenschaften des Berylliums widersprechen sich aus diesem Grunde in weitgehendem Masse.

Die Darstellungsmethoden des elementaren Berylliums lassen sich folgendermassen einteilen:

1. Reduktion von Berylliumverbindungen, in erster Linie von Berylliumhaloiden mittels Wasserstoff oder Metallen.

2. Feuerflüssige Elektrolyse von Gemischen, die geschmolzene Berylliumhaloide enthalten.

Der erste vergebliche Versuch zur Herstellung des Berylliummetalles stammt von Humphry Davy.[2]) Im Jahre 1828 gelang es Wöhler[3]) und Bussy[4]) fast gleichzeitig das freie Element durch Erhitzen von Berylliumchlorid mit

[1]) Die Durchführung der Versuche liegt zeitlich auseinander und musste öfters unterbrochen werden. Die vorbereitenden Versuche wurden in Gemeinschaft mit Privatdozent Dr. B. Bleyer von Ant. Moormann ausgeführt und sind in deren Inauguraldissertation München 1913 geschildert. Siehe auch Habilitationsschrift von B. Bleyer, München.

[2]) Davy, Recherches electrochimiques, Annal. Chim. Phys. [1] **75**, 148; Gilb **37** (1811), 186.

[3]) Poggend. Annal. **13**, 577.

[4]) J. Chim. med. **4**, 455.

metallischem Kalium herzustellen. Das auf diesem Wege erhaltene Beryllium war aber sehr unrein und stellte ein schwarzgraues, sehr reaktionsfähiges Pulver dar, dessen Reaktionsfähigkeit aber wohl einem Kaliumgehalt zuzuschreiben ist. In ähnlicher Weise ging Reynolds,[1]) aber unter Verwendung von Natriummetall vor. Er behauptet, das Metall in regulinischer Form erhalten zu haben. Nilson und Petterson[2]) reduzierten ebenfalls geschmolzenes Berylliumchlorid mit metallischem Natrium bei Rotglut und erhielten so ein ca. 87proz. Beryllium. Die Arbeitsweise von Debray[3]) unterschied sich insofern von den geschilderten Methoden, indem er Berylliumchlorid und Natriummetall nicht zusammen, sondern getrennt erhitzte. Er leitete mit Hilfe eines Stromes von trockenem Wasserstoff Berylliumchloriddampf über das rotglühende Natrium und erhielt nach wiederholtem Umschmelzen Metallkügelchen. Nilson und Petterson[4]) haben allerdings bei der Wiederholung der Debrayschen Versuche nur pulveriges, stark mit Silicium und Aluminium verunreinigtes Metall erhalten.

Schon Berzelius hatte vorgeschlagen, an Stelle des Berylliumchlorids als vorteilhafteres Ausgangsmaterial das Kaliumberylliumfluorid K_2BeF_4, das sich ziemlich leicht in reinem Zustand herstellen lässt und bei verhältnismässig niederer Temperatur zum Schmelzen gebracht werden kann, zu benützen. Krüss und Morath[5]) erhitzten dieses Kaliumfluorid mit Natriummetall in einem Eisentiegel auf mittlere Rotglut. Nach Behandlung der Schmelze mit Wasser erhielten sie einen zum Teil kristallinischen, zum Teil pulverigen Rückstand von Berylliummetall. Winkler[6]) versuchte Beryl-

---

[1]) Phil. Mag. [5] **3**, 38.

[2]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **11** (1878), 381.

[3]) Ann. Chim. Phys. [3] (1855), **44**, 5.

[4]) loc. cit.

[5]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23** (1890), 731; Liebigs Ann. **260** (1890), 190.

[6]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **23** (1890), 120.

liumoxyd mit Hilfe von Magnesiummetall zu reduzieren. Die Reduktion erfolgte jedoch nur unvollkommen unter Bildung einer grauen Masse, die Beryllium enthalten sollte. Winkler isolierte jedoch das reduzierte Metall nicht. Krüss und Morath,[1]) die die Versuche Winklers wiederholten, konnten jedoch nur ein sehr unreines Berylliummetall erhalten. Warren[2]) glaubte durch Erhitzen von Berylliumoxyd in einer dünnen Röhre aus Calciumoxyd auf dem Knallgasgebläse unter lebhaftem Ueberleiten von Wasserstoff metallisches Beryllium erhalten zu haben.

Die grossen Schwierigkeiten der Reduktionsmethoden führten schon bald zur Anwendung des elektrischen Stromes bei der Herstellung des Berylliummetalles. Die Versuche, das Element oder ein Berylliumamalgam durch Elektrolyse konzentrierter, wässeriger Lösungen zu gewinnen, führten nicht zum Ziel, da sich hierbei nur Berylliumhydroxyd abscheidet. Aus diesem Grund sind auch die Angaben Becquerels zu bezweifeln, der das Metall durch Elektrolyse eisenhaltiger Berylliumchloridlösungen zwischen Platinelektroden erhalten haben will. Die Elektrolyse geschmolzener Berylliumverbindungen liess bessere Ergebnisse erwarten. Nilson und Petterson[3]) gelang es nicht, geschmolzenes Berylliumchlorid durch Elektrolyse zu zerlegen. Im Gegensatz hierzu behauptet Warren,[4]) durch Elektrolyse von Berylliumbromid mittels eines Stromes von 12 Volt und 8 Ampère Berylliummetall in grösserem Masstab hergestellt zu haben. Das von ihm erhaltene Metall soll sich nach seinen Angaben in Form eines Schmuckgegenstandes im Besitze des Emirs von Afghanistan befinden. Diese Angaben Warrens sind aber zweifelhaft, da es bis jetzt noch nicht gelungen ist die reinen Berylliumhaloide durch den elektrischen Strom zu zerlegen, zudem sind auch diese Verbindungen

---

[1]) loc. cit.
[2]) Chem. News **70**, 102.
[3]) loc. cit.
[4]) Chem. News **72**, 310.

derart hygroskopisch und schwierig herstellbar, dass eine Weiterverarbeitung in grösserem Masstab ausgeschlossen erscheint. Bessere Elektrizitätsleiter stellen die Berylliumhaloiddoppelsalze und vor allem die komplexen Berylliumkalifluoride dar. Borschers[1]) zerlegte Ammoniumberylliumbromid durch einen Strom von 5000 Ampère in dem von ihm beschriebenen Apparat zur Herstellung von Lithium und Magnesium. Jedoch beschreibt er das von ihm erhaltene Metall nicht näher. Lebeau[2]) hat im Verlauf seiner eingehenden Arbeiten über das Beryllium und seine Verbindungen durch Elektrolyse der komplexen Fluoride Na_2BeF_4 und $NaBeF_3$ in einem als Kathode dienenden Nickeltiegel bei schwacher Rotglut unter Verwendung einer Graphitanode bei einer Stromdichte von 20 Ampère und 80 Volt metallisches Beryllium in sehr reinem Zustand, allerdings nur in sehr kleinen Mengen erhalten. Patentangaben zufolge erhält man Beryllium durch Elektrolyse von Chrysoberyll unter Zugabe einer Fluorverbindung wie Calciumfluoride oder einer Halogenverbindung der Alkalien oder Erdalkalien.[3])

Zur Aufklärung der äusserst widerspruchsvollen Angaben über die elektrolytische Berylliumdarstellung der älteren Literatur hat Fr. Fichter und Kas. Jablczynski[4]) in neuester Zeit reines Beryllium in geschmolzenem Zustand dargestellt. Sie benützten nach dem Vorgange Lebeaus[5]) ein leicht schmelzbares Natriumberylliumfluorid, das jedoch im Gegensatz zu den Lebeauschen Fluoriden nur 1 Mol. Natriumfluorid NaF auf 2 Mol. BeF_2 enthielt. Die beiden Autoren verwendeten als Kathode ebenfalls Nickeltiegel und Kohlenanoden bei einer Stromstärke von 7 bis 10 Ampère und einer Klemmenspannung von 15 Volt. Die Stromverhältnisse bei der Elektrolyse blieben bei der Verwendung von 50 g des

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **2** (1895), 39.

[2]) Compt. rend. **126**, 744, Ann. Chim. Phys. [7] **16** (1899), 495.

[3]) Liebmann, D.R.P. 101326 (1898) und 104632 (1898).

[4]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **46** (1913), 1604.

[5]) loc. cit.

Berylliumnatriumfluorids fast $2^1/_2$ Stunden lang konstant, erst gegen Ende trat zuerst vereinzelt und dann immer häufiger und anhaltender der sogenannte Anodeneffekt auf, wonach der Versuch abgebrochen wurde. Aus der Schmelze wurde mit Hilfe von Wasser 1,2 g schön kristallisiertes Beryllium isoliert. Mit dem so erhaltenen Beryllium bestimmten die beiden Autoren eine Anzahl physikalischer Konstanten, worauf noch später eingegangen wird.

Mit Ausnahme der Arbeiten von Lebeau und Fichter und Jablczynski finden sich in der Literatur fast gar keine Angaben über die Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien des erhaltenen Berylliums und seiner Ausbeute. Beachtet man, dass die Berylliumverbindungen, wie sie im Handel zugänglich sind, in den meisten Fällen erhebliche Mengen von Aluminium enthalten, dass das letztere Metall fast die gleichen analytischen Eigenschaften wie das Beryllium zeigt, und dass eine befriedigend genaue Trennungsmethode dieser beiden Metalle erst in letzterer Zeit bekannt wurde, so ist man berechtigt, die Ergebnisse verschiedener vorgeschlagener Verfahren der älteren Zeit zur Herstellung von Beryllium mit Vorsicht aufzunehmen. Eine besondere Stellung nimmt das Verfahren zur Darstellung des Berylliums nach Kühne ein, das nur durch die Patentliteratur bekannt wurde.[1]) Kühne erwähnt nach der Beschreibung des ihm patentierten Verfahrens zur Herstellung von elementarem Bor und Silicium nach dem Thermitverfahren unter Zusatz von Chlorat oder Perchlorat, dass es auch gelänge auf gleichem Wege metallisches Beryllium herzustellen. Weitere Angaben über die Reinheit und die Ausbeute des Berylliums wurden nicht gemacht und sind auch nicht in die chemische Literatur übergegangen.

In Fortsetzung der Arbeiten von W. Prandl und B. Bleyer,[2]) die sich mit der Darstellung des schwer zugänglichen elementaren Vanadins nach dem Thermitverfahren

[1]) D.R.P. 179403 (1904).

[2]) Zeitschr. anorg. Chemie **64**, (1909), 217.

beschäftigten, wurde auch versucht, deren Verfahren auf die Herstellung von metallischem Beryllium anzuwenden. Zur Reduktion verwendeten die beiden Autoren unter den Bedingungen des aluminothermischen Verfahrens nach dem Vorschlage Goldschmidts[1]) Gemenge von Calcium und Aluminium, welche einerseits die kräftige Reduktionswirkung des Calciums und anderseits die Leichtflüssigkeit der entstehenden Calciumaluminatschlacken in sich vereinigen. Metallisches Calcium allein konnte wegen der hohen Schmelztemperatur seines Oxyds nicht verwendet werden. Goldschmidt[2]) empfiehlt Gemenge von 3 Atomen Ca + 4 Atomen Al und 1 Atom Ca + 1 Atom Al, die besonders leicht schmelzende Schlacken liefern. Ein Gemenge von 3 Atomen Ca + 2 Atomen Al, wie es zur Darstellung des Vanadins benutzt wurde, wirkt noch energischer unter Bildung einer homogenen, kristallinen Schlacke.

Die Verhältnisse bei der Reduktion des Berylliumoxyds nach dem aluminothermischen Verfahren liegen von vorneherein ungünstig. Der Grad der Reduzierbarkeit der verschiedenen Metalloxyde hängt in erster Linie von deren Verbindungswärme ab. Die Verbindungswärme von einem Atom Sauerstoff mit der äquivalenten Menge Aluminium beträgt 131,2 Kalorien; sie wird nur von entsprechenden Verbindungswärmen des Magnesiumoxyds (145,5 Kal.), des Lithiumoxyds (145 Kal.) und Calciumoxyds (145 Kal.) übertroffen. Aus der Stellung des Berylliums im periodischen System kann man erwarten, dass die Verbindungswärme des Berylliumoxyds mindestens so hoch, wenn nicht höher als die einer äquivalenten Menge Aluminiumoxyds ist und dem Wert von 145 Kalorien sehr nahe kommt. Aus diesem Grunde scheint es unmöglich zu sein, das Berylliumoxyd mit Aluminium allein zu reduzieren. Die Reaktionswärme wird sich voraussichtlich durch Zugabe von Calcium oder Magnesium oder beider Metalle steigern lassen. Aber auch bei Verwendung

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **14**. 558.

[2]) loc. cit.

eines Gemisches von diesen reduzierenden Metallen wird sich bald ein thermisches Gleichgewicht einstellen, das die Reduktion des Berylliumoxyds ungünstig beeinflusst. Es wird auch im besten Fall der Wärmeüberschuss bei der Reaktion zwischen Berylliumoxyd und den Reduktionsmetallen so gering sein, dass eine Verflüssigung der gebildeten Schlacken und damit die Abscheidung des erschmolzenen Berylliums in regulinischer Form sich nicht ermöglichen lassen wird.

Bei der Durchführung der Versuche wurde die von Prandtl und Bleyer[1]) vorgeschlagene einfache Versuchsanordnung zur Umgehung von Tiegeln angewendet, die darin besteht, dass das Gemenge von Oxyd und Reduktionsmetall in einem Flusspatschacht zur Reaktion gebracht wird, wodurch alle Verunreinigungen des endgültigen Produktes, soweit sie aus der Tiegelwandung stammen können, also hauptsächlich Silicium, vermieden werden können.

In erster Linie wurde versucht, das Berylliumoxyd nach dem gewöhnlichen Goldschmidtschen Verfahren zu reduzieren. Als Reduktionsmetall kam zur Anwendung Calcium (geraspelt), Aluminium (Gries und Pulver) und Magnesium (Gries und Pulver). Die Reduktionsmetalle wurden für sich allein oder in Mischung in verschiedensten, atomistischen Verhältnissen verwendet. Das lockere, voluminöse Berylliumoxyd, wie es sich gewöhnlich im Handel findet, lässt sich wegen seiner leichten Verstaubbarkeit nicht benützen, sondern nur das dichte Berylliumoxyd, wie es z. B. beim Glühen von Berylliumnitrat entsteht. Die zahlreichen Versuche, die hier angestellt wurden, ergaben in keinem Falle eine vollkommene Reduktion des Berylliumoxyds. In den günstigsten Fällen erhielt man graue, gesinterte Massen ohne regulinisches Metall.

Es stehen zwei Wege offen, um das für die Bildung von Beryllium sich ungünstig einstellende thermische Gleichgewicht bei der Reaktion zwischen Berylliumoxyd und Reduktionsmetall im günstigen Sinne zu verschieben. Entweder

[1]) loc. cit.

erhöht man im Reduktionsgemisch die Temperatur durch Zusatz von Kaliumchlorat oder Perchlorat, oder man führt ihm von aussen grosse Wärmemengen zu.

Den ersteren Weg schlug Kühne in dem ihm patentierten Verfahren zur Herstellung von Beryllium durch Reduktion von Berylliumoxyd mit Aluminium ein; jedoch macht er keine Angaben über die relativen Mengen des angewandten Chlorats und ob er die dem verwendeten Chlorat äquivalente Aluminiummenge gewonnen hat. Die neuen Versuche wurden in gleicher Anordnung wie die zuerst beschriebenen, und zwar nicht mit den Reduktionsmetallen allein, sondern nur mit Gemengen derselben unter Zusatz von Kaliumchlorat durchgeführt. Die Reduktion des Berylliumoxyds erfolgt in ziemlich weitgehendem Masse in den Fällen, in denen die Chloratmenge über 50 Proz., berechnet auf das vorhandene Berylliumoxyd, betrug, und die der anwesenden Chloratmenge äquivalente Menge Reduktionsmetall verwendet wurde. Jedenfalls war die Ausbeute und die Reinheit des erhaltenen Berylliums schlecht. Das lässt sich auch schon deshalb erwarten, weil die Reaktionswärme in erster Linie dazu verwendet wird, das gebildete Kaliumchlorid zu verdampfen; nebenbei wird sich auch ein grosser Teil des Berylliums als Berylliumchlorid verflüchtigen.

Diese ungünstigen Umstände wurden dadurch zu beseitigen versucht, dass die zur möglichst vollständigen Reduktion des Berylliumchlorids nötige Wärmemenge von aussen zugeführt wurde. Eine grosse Reihe von Versuchen wurde unter Benützung verschiedenartiger Wärmequellen in der schon erwähnten Anordnung durchgeführt. Die gewöhnlichen Gebläselampen konnten nicht genügende Wärmemengen zuführen, um eine vollkommene Reduktion zu ermöglichen; zudem wurde die Wärme durch Strahlung und Ableitung zumeist verloren. Die Ergebnisse nach andauerndem Erhitzen im Muffel- und Fletcherofen unter möglichster Vermeidung von Wärmeverlust gaben im wesentlichen keine besseren Ergebnisse. Auch die Temperaturen, wie sie sich

in einem Rösslerofen unter den besten Bedingungen erzielen lassen, reichten nicht zu einer völligen Reduktion des Berylliumoxyds aus.

Als neue Wärmequelle wurde bei weiteren Versuchen Eisenthermit benützt und dadurch die besten Ergebnisse erzielt. Die dünnwandigen, feuerfesten Tiegel wurden innen und aussen mit einer Flusspatschicht umgeben, mit dem Gemisch von Berylliumoxyd und Reduktionsmetall beschickt, mit einer Flusspatschicht und einem Deckel verschlossen und einer grossen Menge schwarzen Sinterthermits, der sich wieder in einer grossen Büchse mit Flusspatauskleidung befand, eingegraben. Die eingesetzten Tiegel wurden durch besondere Vorrichtung vor dem Umfallen geschützt und der ganze Apparat mit Sand, der die Wärmestrahlung verhüten sollte, umhüllt. Der Thermit wurde zur Entzündung gebracht, wobei in den meisten Fällen auch das in dem Chamottetiegel vorhandene Gemenge von Berylliumoxyd und Reaktionsmetall zu einer Reaktion kam. In manchen Fällen aber war auch die durch den abgebrannten Thermit erzeugte Wärme zu gering, um den gewünschten Erfolg zu erzielen, manchmal war die Reaktion so heftig, dass der Chamottetiegel zertrümmert wurde und sein Inhalt sich mit dem Thermit vermengte. Die Menge des Thermits musste so bemessen werden, dass er in nicht abgebranntem Zustand bis zum Tiegelrand reichte und einige Minuten lang brannte. Die Ergebnisse der zahlreichen Versuche waren infolge der nur schwer konstant zu haltenden Bedingungen auch sehr wechselnd. In manchen Fällen gelang es, das Beryllium unter Verwendung der Gemenge 3 Ca + 2 Al und 2 Ca + 1 Mg + 2 Al in gut zusammengeschmolzener, regulinischer Form zu erhalten; meistens war es in mehreren Nestern von grösseren oder kleineren Körnern in der Schlacke, die sich nur unvollkommen und schwer entfernen liess, zu finden. Die unvollkommene Reinigung des erhaltenen Metalls von der aluminiumhaltigen Schlacke und die mit Fehlermöglichkeiten behaftete Analysenmethode beeinflussten die Ergebnisse der

Untersuchungen auf den Reinheitsgrad in erheblichem Masse, ohne dass es möglich gewesen wäre, Korrekturen, die sich auf beobachtete Tatsachen stützen könnten, anzubringen.

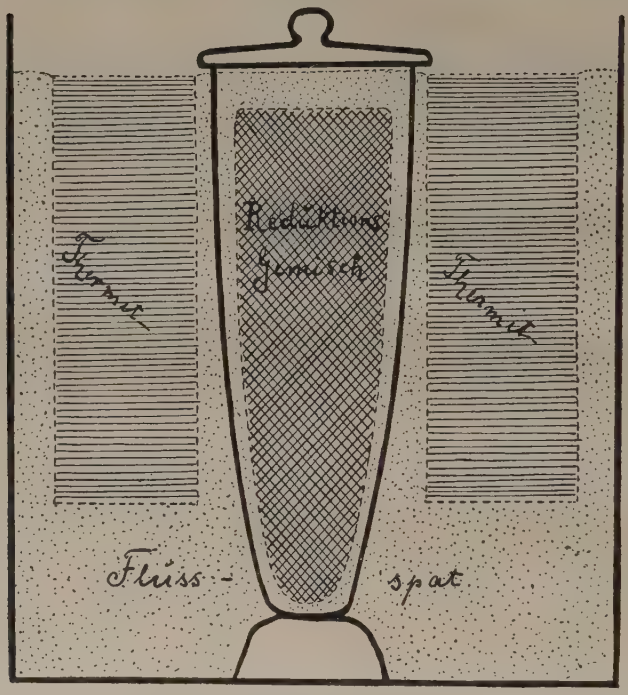
Der Gehalt des erhaltenen Metalls an Beryllium betrug in den besten Fällen ca. 90 Proz.; die Hauptverunreinigung war Aluminium. Da zudem die Ausbeute nur eine verhältnismässig geringe war, so schien auch in den besten Fällen die Hitze nicht ausreichend gewesen zu sein, um eine möglichst völlige Reduktion des Berylliumoxyds herbeizuführen.

Bei den endgültigen Versuchen sollten nun die Erfahrungen, die sich bei der Reduktion mit Wärmezufuhr von innen durch Chloratzusatz und von aussen durch Thermitheizung ergaben, verwertet werden. Es war beabsichtigt, die beiden Versuchsanordnungen zu kombinieren, um so die grösstmöglichen Wärmemengen dem Reduktionsgemisch zuzuführen.

Die Ergebnisse der angestellten Versuche bestätigen auch die Erwartungen. Es stellte sich heraus, dass ein Zusatz von Kaliumchlorat im allgemeinen die Fähigkeit des Gemisches durch die Thermithitze sich zu entzünden gesteigert wurde. Der Chloratzusatz musste aber so bemessen sein, dass die Entzündungsgeschwindigkeit nicht zu hoch stieg, dass das ganze Reduktionsgemenge explosionsartig verstäubt wurde. Es erwies sich der Zusatz von ca. 30 Proz. Kaliumchlorat (berechnet auf das verwendete Berylliumoxyd) und der ihm äquivalenten Menge Aluminium für den Reaktionsverlauf am günstigsten. Die beste Reduktionswirkung zeigte ferner ein Gemenge von 1 Calcium und 2 Aluminium. Das Aluminium wurde zweckmässig teilweise in Pulver- teilweise in Griesform angewendet. Unter diesen Versuchsbedingungen (siehe Zeichnung 1) erfolgte eine zwar heftige, aber nicht explosionsartige Reaktion. Das Berylliumoxyd wurde in verhältnismässig guter Ausbeute (ca. 30 Proz.) zu metallischem Beryllium reduziert, das sich in Form eines einheitlichen, auf dem Bruche krystallinischen Regulus und einer kristallinischen Schlacke abschied.

Reinigung des erhaltenen Metalles.

Das nach dem aluminothermischen Verfahren erhaltene Beryllium musste vor allem von der anhaftenden Schlacke befreit werden. Die Versuche, die Reguli durch Schmelzen unter Borax, Silikaten, Phosphaten zu reinigen, misslangen



Zeichnung 1.

stets, da das Beryllium diese Salze beim Glühen lebhaft reduziert. Das Umschmelzen konnte auch nicht unter Kalium- oder Natriumhydroxyd bewerkstelligt werden, da diese bei hoher Temperatur ebenfalls auf das Beryllium einwirken. Die Reinigung der Berylliumreguli erfolgte am besten durch Zusammenschmelzen unter viel wasserfreiem Kochsalz im Hempel-

ofen. Die dann erhaltenen Reguli waren völlig frei von Schlacke und Berylliumoxyd; sie wurden durch Schütteln mit Quarzsand poliert.

Analyse des erhaltenen Metalles.

Eine grosse Schwierigkeit bestand darin, das erhaltene Beryllium auf seinen Reinheitsgrad zu prüfen und es in befriedigender Weise von Aluminium zu trennen.

Zur Trennung des Berylliums von Aluminium sind in der Literatur schon mehrere Vorschläge gemacht worden, die nun alle auf ihre Zuverlässigkeit geprüft werden mussten. Renz[1]) empfiehlt zur Trennung die Unlöslichkeit des Berylliumhydroxydes und die Löslichkeit des Aluminiumhydroxydes in überschüssigem Aethylamin zu benützen. Diese Methode liefert aber, abgesehen von der Kostspieligkeit des Aethylamins, ganz wechselnde und ungenaue Resultate. Zimmermann[2]) versucht das Aluminium von Beryllium durch seine Fällbarkeit durch Natriumthiosulfat, während Beryllium durch dieses Salz nicht gefällt wird, zu trennen. Dieses Verfahren bietet jedoch in keiner Weise Aussicht auf Erfolg, worauf auch schon andere Autoren hingewiesen haben. Andere Vorschläge stammen z. B. von Berthier,[3]) der eine Lösung von Ammoniumsulfit zur Trennung benützen will; diese Methode ist aber nach den Versuchen von Böttinger[4]) nicht brauchbar. Depray[5]) versuchte die beiden Metalle aus ihrer Sulfatlösung durch Fällen des Aluminiums als basisches Sulfat zu trennen; diese Methode ist niemals quantitativ durchzuführen. Gibbs[6]) schlug die Verwendung von Natriumfluorid zur quantitativen Trennung vor, jedoch ist dieser Weg zu umständlich. Rössler[7]) trennte das Beryllium durch Fällung mit Ammonium-

[1]) Ber. d. Deutsch. Ges. **36** (1903), 2753.
[2]) Zeitschr. anal. Chem. **27** (1888), 62.
[3]) An. chim. phys. [3] 7, 74.
[4]) Liebigs Annal. **51**, 397.
[5]) An. chim. phys. [3] **44**, 1.
[6]) Americ. Journ. Scient. [2] **36**, 83.
[7]) Zeitschr. an. Chem. **17**, 148.

phosphat bei Gegenwart von Zitronensäure. Hart[1]) entfernte das Aluminium durch vorsichtige Fällung der Sulfate mit Natriumkarbonat, wobei das Beryllium erst am Schluss ausfallen sollte, infolge der leichten Löslichkeit des Berylliumhydroxydes in Berylliumsulfat. Havens[2]) versuchte die beiden Elemente durch die Unlöslichkeit des wasserhaltigen Aluminiumchlorids in einem Gemisch von Salzsäure und Aether zu trennen. Haber und van Oordt[3]) benützten die Löslichkeit des sogenannten basischen Berylliumacetats in Chloroform. Alle diese Methoden kamen für eine schnelle und zuverlässige Bestimmung des Berylliums nicht in Betracht.

Bei der technischen Trennung von Aluminium und Beryllium wird in der Regel in der Art verfahren, dass man die Lösungen der beiden Elemente mit einer gesättigten Ammonkarbonatlösung im Ueberschuss versetzt, wodurch das Beryllium vollständig in Lösung gebracht werden soll. Diese Arbeitsweise liefert indessen nicht ohne weiteres den gewünschten Erfolg, da man gezwungen ist, die Trennung mit Ammonkarbonat oft zu wiederholen, weshalb die Herstellung des Berylliumhydroxydes auch nur in technischer Reinheit zu den schwierigsten Arbeiten gehört.

Auf diese Erfahrung bauten Parsons und Barnes[4]) die Trennung des Aluminiums von Beryllium auf. Sie fanden, dass Aluminium und auch Ferrihydroxyd in einer 10proz., siedenden Natriumbikarbonatlösung vollkommen unlöslich sind, während Berylliumhydroxyd vollkommen löslich ist. Bei der Nachprüfung dieser Methode ergab sich im allgemeinen deren Zuverlässigkeit und schnelle Durchführbarkeit; allerdings wurde stets etwas zu viel Aluminumoxyd und etwas zu wenig Berylliumoxyd gefunden, weil das Aluminiumoxyd etwas Berylliumoxyd mitreisst.

---

[1]) Americ. Chem. Soc. Journ. **17**, 604.
[2]) Americ. Journ. Scient. [4] **4**, 111.
[3]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 465.
[4]) Americ. Chem. Soc. Journ. **28** (1906), 1589.

Am besten verfährt man auf folgende Weise: Die Lösung der Chloride wird möglichst genau mit Ammoniak neutralisiert, auf ca. 100 ccm verdünnt und siedend heiss zu etwa 100 ccm einer 10proz. Lösung von reinem Natriumbikarbonat, die ebenfalls nahezu zum Sieden erhitzt wurde, zugesetzt; das Gemisch wird sodann eine halbe Minute lang im Sieden erhalten, abgekühlt, nach dem Abkühlen filtriert und der Niederschlag zwei- bis dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird wieder in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung wieder auf 100 ccm verdünnt, mit Ammoniak neutralisiert und in der oben angegebenen Weise wieder mit Natriumbikarbonat behandelt. Zur Erzielung möglichst genauer Resultate wurde die Trennung mit Natriumbikarbonat fünf- bis sechsmal wiederholt. Das zuletzt verbliebene Aluminiumoxyd wird in der üblichen Weise als Aluminiumoxyd bestimmt. Die vereinigten berylliumhaltigen Filtrate wurden eingedampft, mit Salzsäure unter Vermeidung von Verlusten neutralisiert zur Vertreibung der gelösten Kohlensäure gekocht, mit Ammoniak gefällt und das Berylliumhydroxyd als Berylliumoxyd gewogen.

Prinzipiell gleich ist das Verfahren von Classen,[1]) nach dem bei Anwendung des galvanischen Stromes die Trennung des Berylliums vom Aluminium und Eisen ohne Schwierigkeiten erfolgt, wenn man mit Hilfe von Ammoniumoxalat die löslichen Komplexverbindungen herstellt, für einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat Sorge trägt, das Eisen in elementarem Zustand an der Kathode und das Aluminium als Aluminiumhydroxyd durch einen schwachen Strom ausscheidet. Unterwirft man nämlich eine Lösung von Ammoniumoxalat der Einwirkung des Stromes, so wird es in Bikarbonat bzw. Karbonat umgesetzt, wodurch das Aluminium als Hydroxd abgeschieden wird. Die Trennung erfolgt nur dann in einwandfreier Weise, wenn die Stromdichte nicht

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **14**, 2771.

zu hoch gehalten, jede Temperaturerhöhung vermieden, das gefällte Aluminiumhydroxyd nochmals in möglichst wenig Oxalsäure gelöst und nach Zugabe von Ammonoxalat die Abscheidung des Aluminiumhydroxydes mehrfach wiederholt wird. Es muss stets vermieden werden, den Strom länger einwirken zu lassen als zur völligen Abscheidung des Aluminiums erforderlich ist. Die Elektrolyse darf nie so weit getrieben werden bis das ganze Ammoniumoxalat zersetzt ist; es genügt, wenn die Menge des gebildeten Ammoniumhydrokarbonats grösser geworden ist als die des noch unzersetzten Ammoniumoxalats.

Die beiden Methoden von Parsons, Barnes und von Classen sind zur zuverlässigen Trennung von Aluminium und Eisen vom Beryllium zu empfehlen und sind bei exakter Durchführung allen anderen Verfahren vorzuziehen.

Das nach dem oben geschilderten Verfahren hergestellte Berylliummetall ergab in einer Durchschnittsprobe bei der Analyse folgende Werte:

Angewandte Menge 0,8732 g; das Metall wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit wenig Schwefelsäure versetzt und bis zum Auftreten der SO_3-Nebel erhitzt, der Rückstand mit sehr verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung auf 250 ccm aufgefüllt. Je 100 ccm der Lösung = 0,3493 g Metall wurden mit Ammoniak genau neutralisiert und mit einem Tropfen Schwefelsäure wieder angesäuert. Nach Zugabe von 8 g Ammonoxalat wurde bei einer Stromdichte von ND_{100} : 0,4 Ampère und 4 Volt bei gewöhnlicher Temperatur elektrolysiert. Das ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd wurde wie oben beschrieben abfiltriert, ausgewaschen, in möglichst wenig Oxalsäure gelöst und nach Zugabe von je 3 g Ammonoxalat aus dieser Lösung durch den elektrischen Strom wiederholt abgeschieden. Das schliesslich zurückbleibende Aluminiumhydroxyd wurde mit kaltem und dann mit heissem, ammonacetathaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht. Die vereinigten berylliumhaltigen Filtrate wurden eingedampft, das

Beryllium durch Kochen als Hydroxyd niedergeschlagen und als Berylliumoxyd gewogen.

Es ergab sich der mittlere Prozentgehalt an Aluminium zu 0,39 Proz.; der Berylliumgehalt betrug ca. 99,2 Proz.; Calcium und Eisen waren nur in sehr geringen, unwägbaren Mengen vorhanden; der Rest zu 100 Proz. besteht aus Kohlenstoff und Silicium, die aus den verwendeten Reduktionsmetallen Calcium und Aluminium stammen und wahrscheinlich auch aus Sauerstoff, der in Form von unvermeidlichem Berylliumoxyd vorhanden ist.

Das Ergebnis der chemischen Analyse fand seine Bestätigung durch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes. Ueber diese Konstante finden sich in der Literatur äusserst widerspruchsvolle Angaben. Lebeau[1]) fand das spezifische Gewicht bei 15° zu 1,73; Humpidge[2]) fand den Wert 1,85 und Depray[3]) 2,1; Reynolds[4]) 2,0 bis 2,13, während Nilson und Petterson[5]) die Dichte des reinen Berylliummetalles mit dem Wert 1,64 belegen. Das spezifische Gewicht des reinen Berylliums von Fichter und Jablczynski[6]) ergab den Wert 1,84 bei 20°.

Physikalische Eigenschaften des metallischen Berylliums.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes wurden Pyknometer mit ca. 100 ccm Fassungsvermögen und stets grössere Mengen des Metalls (mehrere Gramm) benutzt. Es ergaben sich unter Befolgung aller Vorsichtsmassregeln bei zwei verschiedenen Proben die Werte:

---

[1]) loc. cit.
[2]) London Royal Soc. Proceed. **39**, 1.
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.
[5]) loc. cit.
[6]) loc. cit.

1. 3,7102 g Metall verdrängten im Pyknometer im Mittel 2,3032 g Wasser bei 17,7°

$$d_{17,7^0} = 1{,}611.$$

2. 1,9370 g Metall, das noch an seiner Oberfläche Spuren von Oxyd zeigte, verdrängten im Pyknometer im Mittel 1,1786 g Wasser bei 18°

$$d_{18^0} = 1{,}64.$$

Der von der ersten Bestimmung etwas abweichende höhere Wert ist auf die Oxydhaut (d = ca. 3,0) zurückzuführen.

3. Hieraus das Atomvolumen = 5,6. Schon aus den Werten, wie sie für das spezifische Gewicht des erhaltenen Berylliummetalles gefunden wurden, geht hervor, dass dieses einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzen muss. Ein verhältnismässig geringer Aluminiumgehalt (d = 2,7) hätte das spezifische Gewicht erheblich beeinflussen müssen. Calcium (d = 1,57), welches einen event. Aluminiumgehalt hätte kompensieren können, war in dem Berylliummetall nicht vorhanden.

Die umgeschmolzenen Reguli des Berylliummetalls zeigen eine hellstahlgraue Farbe. Nach dem Polieren nimmt das Beryllium grauen Metallglanz an, der bei gewöhnlicher Temperatur sich weder an trockener noch an feuchter Luft verändert. Kleinere Kügelchen können unter Umständen auch silberweiss erscheinen. Die Farbe wird zuerst durch die unvermeidliche dünne Oxydhülle modifiziert.

Das Metall ist sehr hart (Härte zwischen 6 und 7); es ritzt Glas, lässt sich gut hämmern, schmieden, walzen und feilen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde von Fichter und Jablczynski[1]) zu $5{,}41 \times 10^4$ (Leitfähigkeit des Zentimeterwürfels in reziprokem Ohm) bei 20° bestimmt.

Die Bruchflächen zeigen körniges Gefüge, um so feiner, je mehr das Metall durch Bearbeitung verdichtet wurde.

---

[1]) loc. cit.

Der Schmelzpunkt des Berylliums konnte nicht sehr genau bestimmt werden; er liegt um 1300° herum. Fichter und Jablczynski haben für ihr Beryllium den Schmelzpunkt $1280^0 + 20^0$ gefunden.

Chemisches Verhalten des Berylliums.

Das Beryllium ist auch gegen heisses Wasser sehr beständig; diese grosse Beständigkeit dürfte nur auf die nie fehlende dünne Oxydhaut zurückzuführen sein, da frisch poliertes Metall auch bei gewöhnlicher Temperatur bald blind wird.

Ueber das Verhalten des Berylliums bei höheren Temperaturen zu Sauerstoff finden sich in der Literatur die verschiedensten Angaben. Nach Nilson und Petterson[1]) soll es auch bei Rotglut nicht von Sauerstoff angegriffen werden. Nach Lebeau und Wöhler dagegen soll es beim Erhitzen mit grossem Glanz verbrennen.

Nach unseren Beobachtungen hängt das Verhalten des Berylliums beim Erhitzen an der Luft ganz von seiner Verteilung ab; auf jeden Fall verwandelt es sich von der Oberfläche aus mehr oder weniger schnell in unschmelzbares Oxyd, ohne dass eine leuchtende oder gefärbte Flamme entsteht.

Elementares Chlor und Brom greifen das Metall unter Erglühen leicht an.

Gegen wässerige Säuren verhält sich das Beryllium im allgemeinen wie das Aluminium. Gegenüber kalter konzentrierter Salpetersäure verhält es sich wie das Aluminium passiv. Durch Zugabe von Platinchlorid oder anderen Metallchloriden, die durch das Beryllium reduziert werden, und deren Metall sich dann auf dem Beryllium ansetzt und dessen glatte Oberfläche anraucht, wird die Angreifbarkeit durch Salpetersäure bedeutend erhöht. Mit verdünnter Schwefelsäure reagiert das Beryllium zuerst unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von normalem Sulfat, das dann im weiteren

[1]) loc. cit.

Verlaufe der Reaktion dem Beryllium allem Anschein nach basisches Sulfat bildet, worauf die Gasentwicklung aufhört. Heisse, konzentrierte Schwefelsäure löst Beryllium unter Entwicklung von SO_2. Heisse, konzentrierte und verdünnte Salpetersäure lösen das Metall ebenfalls unter Bildung von NO bzw. NH_3. Verdünnte und konzentrierte, kalte und heisse Salzsäure lösen das Metall leicht auf. Essigsäure und andere schwache organische Säuren, wie z. B. Wein- und Zitronensäure, reagieren nur im Anfang, werden aber bald durch die Bildung einer Oxyhydratschicht auf dem Metall unwirksam.

Gegen Alkalien ist das Beryllium bedeutend widerstandsfähiger als Aluminium. Bei hoher Temperatur wird es von geschmolzenem Kalium- und Natriumhydroxyd merklich angegriffen; wässerige, verdünnte Laugen greifen nur langsam und in der Wärme, konzentrierte dagegen schon in der Kälte an.

Geschmolzene Silikate, Borate und Phosphate werden von Beryllium energisch reduziert. (Die Silikate und Borate unter Abscheidung von Silicium und Bor.)

Aus den Lösungen vieler Schwermetallverbindungen fällt das Beryllium, indem es sich löst, diese Metalle aus. In mehreren Fällen ist die Reduktion mit einer Wasserstoffentwicklung begleitet.

Goldverbindungen werden schnell zu Gold reduziert, ebenso Platin- und Silberverbindungen (hauptsächlich ammoniakalische Silberlösung). Langsamer werden Kupfer- und Merkuriverbindungen reduziert. Antimon-, Arsen-, Kadmium-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Zink-, Uran- und Wismutsalzlösungen werden alle mehr oder weniger schnell reduziert; die Reduktion erfolgt am besten in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung.

Das physikalische und chemische Verhalten des von uns erhaltenen Berylliums stimmt mit den Angaben überein, die Fichter und Jablczynski[1]) über das von ihnen durch

[1]) loc. cit.

Elektrolyse hergestellte Beryllium machten. Die abweichenden Werte für das spezifische Gewicht erklären sich wohl durch die Vorgeschichte, die die beiden Berylliumproben hatten. Die geringste Oxydhülle erhöht zudem gleich das spezifische Gewicht ganz bedeutend. Das von uns hergestellte Beryllium wurde in grösseren, gänzlich fugenlosen und frisch polierten Kugeln zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes benützt.

Der Umstand, dass das metallische Beryllium bis jetzt in grösseren Mengen praktisch unzugänglich war, 1 Gramm des geschmolzenen Metalls wird zurzeit mit 150 Mk. bezahlt, trägt die Schuld daran, dass dieses Metall noch keine Verwendung finden konnte. Abgesehen von den phantastischen Berichten, dass der Emir von Afghanistan im Besitze mehrerer Kunstgegenstände aus Berylliummetall sein soll, finden sich keine Anhaltspunkte für dessen praktische Verwertung. Es ist jedoch zu erwarten, dass das Berylliummetall infolge seines geringen spez. Gewichtes, seiner grossen Härte und seiner Beständigkeit noch eine praktische Bedeutung erlangen wird.

Einen Teil des von uns hergestellten Berylliummetalls haben wir dem Deutschen Museum in München überwiesen.

Zusammenfassung:

1. Es gelang auf aluminothermischem Wege durch gleichzeitige Zufuhr grosser Wärmemengen das Berylliumoxyd zu reinem Berylliummetall zu reduzieren.

2. Das metallische Beryllium zeigt in seinem physikalischen und chemischen Verhalten alle Eigenschaften, wie es sich aus seiner Stellung im periodischen System erwarten lässt.

3. Die grösste Aehnlichkeit zeigt das Beryllium mit dem Aluminium, von dem es sich aber durch sein erheblich geringeres spezifisches Gewicht (1,6 : 2,7) und seine bedeutend grössere Härte ([6—7] : 2,0) unterscheidet.

Ueber Berylliumchromate.

Ueber Verbindungen des Berylliums mit der Chromsäure liegen bereits mehrere Literaturangaben vor, die jedoch zum Teil derart widersprechend sind, dass es als notwendig erschien, die Bildungsbedingungen und die Zusammensetzung dieser Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung der modernen physikal-chemischen Anschauungen zu untersuchen.

Die ersten Arbeiten über den vorliegenden Gegenstand stammen von Marignac.[1]) Er erhielt beim Versetzen einer Kaliumchromatlösung mit Berylliumsulfatlösung einen Niederschlag von Berylliumchromat von wechselnder Zusammensetzung, das sich an der Luft in basisches Karbonat verwandelte. Atterberg,[2]) der zahlreiche Berylliumsalze herstellte, beobachtete, dass beim Versetzen einer Berylliumsulfatlösung mit Kaliumchromatlösung in kleinen Anteilen ein Niederschlag entsteht, der sich anfänglich löst, bei weiterem Kaliumchromatzusatz aber als gelbes, basisches Berylliumchromat bestehen bleibt. Die überstehende rote Flüssigkeit ergab beim Eindampfen Kaliumdichromat und basisches Berylliumsulfat. Der gleiche Autor erhielt ferner beim Behandeln von Berylliumkarbonat mit Kaliumdichromat ein basisches Berylliumchromat, für das er die Zusammensetzung $14\,BeO \cdot CrO_3 \cdot 23\,H_2O$ angab. Ein normales Berylliumchromat konnte Atterberg nicht erhalten; er konnte durch Auflösen von Berylliumhydroxyd in wässeriger Chromsäurelösung und Konzentrieren dieser Lösung keine Kristalle, sondern nur harzartige, amorphe Massen beobachten.

In neuester Zeit hat sich Glassmann[3]) mit den Chromaten des Berylliums beschäftigt. Seine Angaben stehen mit den Ergebnissen der Attenbergschen Untersuchungen im Widerspruche. Glassmann behauptet, durch Neutralisieren

---

[1]) Arch. phys. nat. [2], **44** (1872), 204 Anmerkung.

[2]) Svensk. Vetensk. Akad. Handb. **12**, Nr. 5, 30.

[3]) Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. **40** (1907), 2602.

einer konzentrierten, wässerigen Chromsäurelösung mit Berylliumkarbonat und Eindampfen dieser Lösung bis zur Kristallisation rötlich gelbe, monokline Kristalle von normalem Berylliumchromat der Zusammensetzung $BeCrO_4 \cdot H_2O$ erhalten zu haben. Durch Zersetzung des normalen Berylliumchromates mit heissem Wasser oder durch Fällung einer Berylliumsulfatlösung mit Ammoniumchromat soll ferner noch Glassmann ein gelbes, wasserunlösliches, basisches Berylliumchromat von der konstanten Zusammensetzung $BeCrO_4 \cdot 6\ Be(OH)_2$ entstehen. Genauere Angaben über die relativen Mengenverhältnisse zwischen normalem Berylliumchromat und Wasser bzw. zwischen Berylliumsulfat und Ammoniumchromat, die Dauer des Erhitzens usw. macht jedoch Glassmann nicht.

Die sehr auseinandergehenden Angaben haben in letzter Zeit B. Bleyer und A. Moormann[1]) veranlasst, Glassmanns Angaben einer Nachprüfung zu unterziehen. Ein Teil der Versuche wurde in Gemeinschaft mit den beiden letztgenannten von mir ausgeführt. Sie versuchten, auf alle möglichen Arten das normale Berylliumchromat herzustellen. Da die Neutralisierung einer wässerigen konzentrierten Chromsäurelösung, wie Glassmann angibt, wegen deren Undurchsichtigkeit und den hydrolytischen Dissoziationsverhältnissen nicht möglich ist, wurden molekulare Mengen von Berylliumkarbonat von bekanntem Berylliumoxydgehalt und konzentrierte Chromsäurelösungen von ebenfalls bekanntem Gehalte zusammengebracht. Weder beim Eindampfen noch beim langsamen Eindunstenlassen über wasserentziehenden Mitteln konnten Kristalle erhalten werden. Es entstanden immer, wie auch schon Atterberg beobachtet hatte, harzartige, amorphe Rückstände.

Eingehendere Versuche mit Berylliumhydroxyd und verdünnten, wässerigen Chromsäurelösungen, die in verschiedenen molekularen Verhältnissen zur Wechselwirkung gebracht und bis zur Gleichgewichtsbildung geschüttelt wurden,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **76** (1912), 70.

ergaben die Bestätigung der ersten Versuche, indem festgestellt werden konnte, dass Berylliumhydroxyd in Chromsäure unter Bildung von Ionenarten, die in ihrem wechselseitigen, quantitativen Verhältnisse dem Salze $BeCrO_4$ entsprechen, löslich ist, diese Lösung aber ohne Zersetzung nicht zu konzentrieren ist.

Auch die Angaben Glassmanns, dass durch Hydrolyse des normalen Berylliumchromates durch heisses Wasser oder durch Fällen von Berylliumsulfat mit Ammoniumchromat ein stabiles, basisches Berylliumchromat entstehen solle, waren revisionsbedürftig, da nicht anzunehmen war, dass die sonst bei allen Berylliumsalzen beobachtete, weitgehende Hydrolyse bei einem bestimmten Punkt beendigt sein solle. Die Versuche mit Berylliumsulfat und Kaliumchromat, die in verschiedenen molekularen Verhältnissen zusammengebracht wurden, ergaben dann auch, dass hierbei schwefelsäurehaltige Niederschläge wechselnder Zusammensetzung entstehen, und dass mit der Zunahme des Kaliumchromates sich das Chrom bis zu einer bestimmten Grenze anreichert. Bei der Wechselwirkung zwischen Berylliumchlorid- und Kaliumchromatlösungen in wechselnden, molekularen Verhältnissen konnten ebenfalls nur stark basische Berylliumchromate beobachtet werden, deren Höchstgehalt über das basische Chromat der Zusammensetzung $15\,BeO \cdot CrO_3 \cdot 12\,H_2O$ nie hinausging. Diese Formel soll keine chemische Verbindung charakterisieren; sie soll nur ein Bild von der Zusammensetzung der stark basischen Berylliumchromsäureverbindung, die vielleicht als eine feste Lösung anzusehen ist, geben.

Ganz ähnliche Ergebnisse hatten die Versuche M. Grögers[1]) über Aluminiumchromate. Ihre Bestätigung fanden ferner unsere Versuche über die Berylliumchromate durch die Arbeiten von N. O. Orlow,[2]) der verschiedene basische Beryllium-Chromsäureverbindungen studierte und zu dem Schlusse

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **35** (1902), 3420.

[2]) Chemiker und Pharmazeut (russisch) **1909**, Nr. **15**. Zeitschr. f. anorg. Chem. **79** (1913), 365.

kam, dass sämtliche Berylliumchromate durch Wasser ohne Bildung von bestimmten, basischen Verbindungen hydrolisiert werden.

Da die von uns durchgeführten Versuche bereits ausführlicher geschildert wurden, so möge an dieser Stelle nur der Hinweis auf die Veröffentlichung[1]) genügen.

Es sollten nun weitere, eingehende Versuche zur Aufklärung der Berylliumchromate in erster Linie durch das Studium der Reaktion zwischen Berylliumhydroxyd- bzw. Oxyd und wässerigen Chromsäurelösungen angestellt werden.

Die Bedingungen für eine einwandfreie Durchführung und Deutung der Versuche lag von vorneherein schon ungünstig. Die Wechselwirkung zwischen dem feinverteilten, amorphen Berylliumhydroxyd- bzw. Oxyd und den Chromsäurelösungen (iondisperse, echte Lösung) kann bei überschüssiger, fester Phase auf dreierlei Weise erfolgen. Es bilden sich entweder:

1. durch Verteilung der gelösten Chromsäure zwischen Lösungsmittel und festem Hydroxyd bzw. Oxyd gemäss dem Henryschen Gesetze, welches ausdrückt, dass das Verhältnis der Konzentration des gelösten Stoffes im festen Körper und in der Lösung konstant ist, typische Lösungen, oder:

2. es kann die Reaktion zwischen dem wahrhaft gelösten und dem festen Stoffe durch eine Zustandsaffinität bedingt sein, d. h. die Reaktion ist als eine Adsorptionserscheinung aufzufassen, bei der die Konzentration der Lösung nicht proportional der adsorbierten Menge ist, da aus verdünnten Lösungen relativ mehr adsorbiert wird als aus konzentrierten und die Adsorptionskurve sich demnach asymptotisch einem Grenzwerte nähert, oder es können schliesslich:

3. den Begriffen der chemischen Statik genügend definierte Verbindungen entstehen.

Die Gleichgewichte, die für diese drei typischen Fälle in Betracht kommen, lassen sich durch folgende einfachen Formeln und Kurven charakterisieren.

---

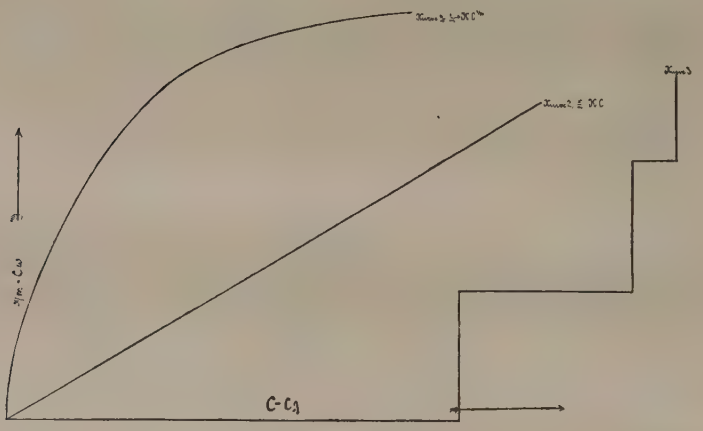
[1]) loc. cit.

Das Adsorptionsgleichgewicht wird gekennzeichnet durch die Formel:

$$\frac{C\omega^{p}}{C} = K;$$

$C\omega$ = Konzentration des Adsorbendums im Adsorbens, $C\lambda$ = Konzentration des Adsorbendums in der Gleichgewichtslösung, $p\,(>1)$ und K = Konstanten oder durch die Freundlichsche Formel

$$\frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{p}};$$



Zeichnung 2.

x = aufgenommene Menge des gelösten Stoffes, m = die Menge des Adsorbens $\left(\frac{x}{m} = C\omega\right)$, C = die Konzentration der Gleichgewichtslösung $(= C\lambda)$, K und $\frac{1}{p}$ (< 1) = Konstanten.

Die graphische Darstellung dieser Formeln ergibt eine charakteristische Kurve (Kurve I der Zeichnung Nr. 2), die anfangs mehr oder weniger stark ansteigt und sich dann einer Geraden nähert.

Die Entstehung der typischen Lösungen wird durch die Henrysche Formel

$$\frac{C\omega}{C} = K \text{ oder}$$

entsprechend der Buchstabenbezeichnung in der Adsorptionsformel durch die Formel

$$\frac{x}{m} = K \cdot C$$

ausgedrückt. Die Konstanten p bzw. $\frac{1}{p}$ der Adsorptionsformeln ist in der Henryschen Formel $= 1$ geworden. Die Kurve, die diese Formel charakterisiert, stellt eine ansteigende Gerade dar (Kurve II der Zeichnung Nr. 2).

Nach den Gesetzen der chemischen Affinität bzw. Statik reagieren m Moleküle des aufnehmenden festen Stoffes A mit n Molekülen des gelösten Stoffes B unter Bildung von 9 Molekülen der Verbindung C. Die graphische Darstellung mit der Konzentration C als Abszisse und der Zusammensetzung der festen Phase ($= \frac{x}{m}$, da x die aufgenommene Menge von B und m die Menge des reagierenden Stoffes A bedeutet) ergibt eine unstetige Kurve (Zeichnung Nr. 2).

Unter Zugrundelegung dieser theoretischen Voraussetzungen konnten in letzter Zeit mit Erfolg die Natur mehrerer Berylliumverbindungen aufgeklärt werden. (Verbindungen des Berylliums mit arseniger Säure,[1]) mit Wasserstoffperoxyd,[2]) mit Borsäure.)[3]) Die bei diesen Untersuchungen gemachten Erfahrungen kamen der vorliegenden Arbeit sehr zustatten.

Die Versuchsanordnung sollte darin bestehen, dass Berylliumoxyd bzw. Hydroxyd mit einer zur vollständigen Lösung nicht hinreichenden Menge Chromsäurelösung geschüttelt wird,

---

[1]) B. Bleyer u. Br. Müller, Arch. d. Pharmazie **251** (1913), 304—319.

[2]) B. Bleyer und A. Moormann, siehe Inauguraldissertation München **1913**, 22—38.

[3]) B. Bleyer u. L. Paczuski, Inauguraldissertation, München **1913** s. auch B. Bleyer, Habilitationsschrift, München 1913.

wodurch man eine saure Lösung und einen basischen Bodenkörper erhält. Entstehen dann z. B. nach den Regeln der chemischen Statik definierte Verbindungen, so lässt sich mit Hilfe der Phasenregeln entscheiden, ob die basischen Bodenkörper einheitlich sind oder ein Gemenge darstellen.

Unter ähnlichen Versuchsbedingungen hat Cox[1]) die Zusammensetzung basischer Quecksilbersalze und basischer Quecksilber-, Wismut- und Bleichromate aufgeklärt. Ferner konnte ebenfalls mit Hilfe der Phasenregel M. Gröger[2]) die Bildungsbedingungen der Zinkchromate aufdecken. Er schüttelte Zinkoxyd mit Chromsäurelösungen bei konstanter Temperatur bis zum Eintreten des Gleichgewichtes; die Endlösungen zeigten so lange konstante Zusammensetzung, als der Bodenkörper zwei feste Phasen enthielt. War dagegen die eine davon durch Chromsäureaufnahme vollständig in die zweite übergegangen, so stieg der Chromsäuregehalt der Endlösungen so lange, bis im Bodenkörper eine neue chromsäurereichere, feste Phase auftrat. Es fand so für jedes einheitliche Salz eine Folge von Lösungen, neben welchen es als Bodenkörper beständig ist.

Versuche mit trockenem Berylliumoxyd.

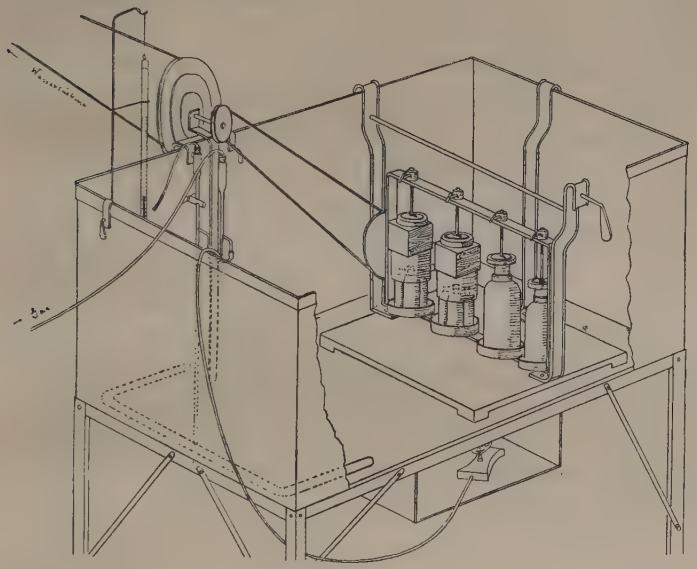
Konstante Mengen von reinem, trockenem Berylliumoxyd wurden mit wechselnden Mengen von Chromsäurelösung ansteigender Konzentration in einer Reibschale zu einem feinen Brei sorgfältig verrieben und in die Schüttelflaschen gebracht. Die Schüttelflaschen, die aus Hartglas bestanden, um die Unangreifbarkeit der Gefässwandungen durch konzentrierte Chromsäurelösungen zu gewährleisten, wurden mit gut eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen, die Stopfen mit Paraffin umgossen und in einem eigens konstruierten Schüttelapparat (Zeichnung Nr. 3) im Thermostaten bei 25° geschüttelt. Eine gesondert angestellte Versuchsreihe ergab, dass das Gleichgewicht nach viertägigem Schütteln erreicht wurde.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **40** (1904), 146, u. **50** (1906), 226.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **70** (1911), 136.

Nach Einstellen des Gleichgewichtes wurden die Flaschen zum Absitzenlassen im Thermostaten beiseite gestellt und die klare, überstehende Flüssigkeit vorsichtig abgehoben. Der Bodenkörper wurde auf gehärteten Filtern gesammelt, scharf und schnell abgesaugt und auf Tonplatten aufgestrichen. Die Niederschläge wurden sodann zwischen aufgepressten Tonplatten möglichst schnell und vollkommen getrocknet. Bei allen Versuchen wurden nach Möglichkeit gleiche Versuchsbedingungen eingehalten.



Zeichnung 3.

Die Bestimmung des Chromsäuregehaltes der Lösung wurde auf jodometrischem Wege unter Einhaltung der Vorsichtsmassregeln, wie sie zur Erzielung genauer Resultate unerlässlich sind,[1]) ausgeführt. Die Lösungen wurden vor dem Abmessen auf das spezifische Gewicht von 18° eingestellt und mit Pipetten, die bei gleicher Temperatur auf

[1]) Seubert und Henke, Zeitschr. f. angew. Chemie **1900**, 1147.

ihren wahren Rauminhalt geeicht waren, abgemessen; die Pipetten wurden mit Wasser nachgespült.

Da eine genaue und schnelle Methode zur Trennung von Beryllium und Chrom nicht bekannt ist, wurde zur Bestimmung des Berylliumgehaltes der Lösungen abgemessene Mengen derselben durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssigem Alkohol reduziert und die entstandene Lösung von Chromisalz und Berylliumsalz in der Hitze nach Zugabe von Ammoniumchlorid mit möglichst wenig überschüssigem Ammoniak gefällt, das Gemisch von Chromi- und Berylliumhydroxyd gründlich mit heissem, ammonacetathaltigem Wasser ausgewaschen und geglüht. Aus dem schon bekannten CrO_3-Gehalt liess sich der Gehalt des Glührückstandes an Cr_2O_3 und damit an BeO berechnen.

Zur Analyse der Bodenkörper wurden diese mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und der chromathaltige Auszug jodometrisch bestimmt. Der Gehalt der Bodenkörper an BeO wurde in der Weise ermittelt, indem sie im Platintiegel mit einer gewogenen Menge von geglühtem Berylliumoxyd und mit wenig Wasser gleichmässig gemengt wurden. Das Gemenge wurde dann wieder im Wasserbad getrocknet und hierauf bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der Zusatz von Berylliumoxyd zum Bodenkörper sollte eine Verflüssigung der Chromsäure verhindern. Aus dem Glührückstand ($Cr_2O_3 + BeO$) liess sich der Gehalt an BeO berechnen.

Nach dieser Anordnung wurden 36 Versuche mit wechselnden und ansteigenden Chromsäuremengen angestellt. Die Ergebnisse konnten aber leider keine Verwertung finden. Das Berylliumoxyd stellt wie das auch sonst sehr ähnliche Aluminiumoxyd einen nur sehr wenig reaktionsfähigen Körper dar. Die Löslichkeit des Berylliumoxydes in den Chromsäurelösungen war aus diesem Grunde so verschwindend klein, dass von einer chemischen Wechselwirkung nicht gesprochen werden konnte. Bestenfalls lassen sich die mit trockenem Berylliumoxyd angestellten Versuche in der Weise deuten, dass die Wechselwirkung zwischen dem überschüssigen,

amorphen Berylliumoxyd und der iondisperen Chromsäurelösung nach den Gesetzen der Adsorption verläuft. Diese Tatsache wird noch erklärlicher, wenn man die analogen Erfahrungen, die anderwärts mit dem Berylliumoxyd gemacht wurden, mit in Betracht zieht.

Versuche mit frischgefälltem, voluminösem Berylliumhydroxyd.

Die geringe Reaktionsfähigkeit des Berylliumoxyds erbrachte die Notwendigkeit, die Versuche mit dem reaktionsfähigeren Berylliumhydroxyd durchzuführen. Für die Verwendung dieses Körpers waren die Erfahrungen, die Bleyer und seine Mitarbeiter[1]) bei dem Studium der Berylliumarsenite, -Peroxyde und -Borate gemacht hatten, wenig ermutigend. Die genannten Autoren konnten bei ihren Versuchen die vielen unangenehmen Zwischenfälle, die durch das schnelle »Altern« und die damit zusammenhängende, unkontrollierbare Abnahme der Reaktionsfähigkeit bedingt waren, dadurch vermeiden, indem sie nicht gesondert hergestelltes Berylliumhydroxyd, sondern solches in naszierendem Zustand, also unter völliger Vermeidung der »Alterserscheinungen« verwandten.

Diese Arbeitsmethode konnte bei der vorliegenden Untersuchung aber nicht in Betracht kommen, da eine Zugabe von Ammoniak zur Fällung des Berylliumhydroxyds ausgeschlossen war.

Zur Erzielung eines möglichst gleichwertigen und gut dosierbaren Berylliumhydroxyds wurde eine Berylliumsulfatlösung mit Ammoniak gefällt, das gefällte Berylliumhydroxyd durch Dekantieren sorgfältig gewaschen, hierauf abgesaugt und mit wenig Wasser zu einem gleichmässig feinen Brei verrieben, der schliesslich noch durch feinmaschige Gaze koliert wurde. Der Gehalt des Breies an BeO wurde mehr-

[1]) loc. cit.

mals durch Eindampfen und Glühen festgestellt. Mit dieser Berylliumhydroxydsuspension, die sich sehr gut dosieren liess, wurden wie mit dem trockenen Berylliumoxyd mit ansteigenden Chromsäuremengen eine grosse Anzahl von Versuchen in der geschilderten Anordnung und mit der gleichen Analysenmethode durchgeführt. Die Analyse der Bodenkörper war bei diesen Versuchen bedeutend einfacher, da sie sich in verdünnter Schwefelsäure leicht lösten. Die Versuchsergebnisse waren in keiner Weise befriedigend. Das frischgefällte Berylliumhydroxyd zeigte gegenüber dem Berylliumoxyd zwar eine bedeutend grössere Reaktionsfähigkeit, jedoch waren die Verhältnisse, in denen es mit der Chromsäure reagierte, derart unübersichtlich und systemlos, dass von einer weiteren Verfolgung der Versuche Abstand genommen werden musste.

Versuche mit einheitlichem, trockenem Berylliumhydroxyd.

Die Hauptschuld an dem wenig befriedigenden Ergebnis der vorhergehenden Versuchsreihe musste dem unkontrollierbaren »Altern« des Berylliumhydroxyds zugeschrieben werden. Es wurden zwar alle Versuche möglichst gleichzeitig nebeneinander angestellt; die kleinen, unvermeidlichen Zeitunterschiede bedingten aber schon, wie sich dann später herausstellte, eine sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit des Berylliumhydroxyds.

Zur Vermeidung dieses Fehlers sollte nun von einem definierten, einheitlichen Berylliumhydroxyd ausgegangen werden.

Die grundlegenden Untersuchungen von van Bemmelen haben ergeben, dass die Zusammensetzung der Hydrate keinen einfachen Formeln entspricht, dass sie vielmehr sowohl abhängig ist von der Temperatur als auch von der Art der Bereitung. Der Molekularzustand der Hydrate ändert sich beim Trocknen und beim Erhitzen und damit auch der Hydratwassergehalt.

Van Bemmelen hat wie die meisten gelatinösen Hydrate, auch die Hydrate des Berylloxyds, wie sie durch Fällung eines Berylliumsalzes mit Ammoniak und durch die Hydrolyse einer Alkaliberyllatlösung entstehen, untersucht.[1]) Er fand, dass das körnige Berylliumhydroxyd, das durch Kochen einer Kaliumberyllatlösung ausfällt, innerhalb weiter, auseinander liegender Temperaturgrenzen beständig ist und nach einer einfachen Formel zusammengesetzt ist. Dieses Hydrat ist demnach als einheitliche chemische Verbindung anzusehen; es kam deshalb für die vorliegende Untersuchung als definiertes, reaktionsfähiges Berylliumhydroxyd in Betracht.

Nach der Vorschrift von van Bemmelen wurde eine grössere Menge des körnigen Berylliumhydrates in der Weise hergestellt, indem reines, ausgewaschenes Berylliumhydroxyd in verdünnter Schwefelsäure gelöst, mit Kaliumhydroxyd gefällt und in einem Ueberschuss hiervon gelöst wurde; beim Kochen der stark verdünnten Lösung fiel das Hydrat aus, das völlig ausgewaschen und bei 115° getrocknet wurde. Die Analyse des getrockneten und feinst zerriebenen Niederschlages ergab die Zusammensetzung entsprechend der Formel $BeO \cdot H_2O = Be(OH)_2$.

Da zu erwarten war, dass mit diesem einheitlichen reaktionsfähigen Körper ein endgültiges Ergebnis erzielt werden könne, wurden nun mit konstanten Gewichtsmengen Berylliumhydrat und wieder mit wechselnden und ansteigenden Chromsäuremengen bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen eine grössere Anzahl von Versuchen angestellt. Um ein möglichst grosses Beobachtungsbereich zu bekommen, enthielten die konzentriertesten Chromsäurelösungen in 1 l 1002 g Chromsäureanhydrid; sie wurden im Verlauf der Versuchsreihe allmählich auf das 100fache verdünnt. Die Chromsäurelösungen wurden nicht eingemessen, sondern nach ihrer Einstellung auf 18° eingewogen. Nur auf diese Weise liess sich die genaue Dosierung der dunkelgefärbten, konzentrierten

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2], **26**, 1882, 227—246.

Chromsäurelösungen bewerkstelligen. Die sonstige Versuchsanordnung war die gleiche, wie sie oben geschildert wurde. Die Versuchstemperatur betrug 25°, die Schütteldauer 10 Tage.

Die Filtration wurde bei allen Versuchen im Thermostaten vorgenommen, um eine Verschiebung des Gleichgewichtes zu vermeiden.

Die Versuche wurden mit grösster Sorgfalt unter steter Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse, unter Benützung eigens geeichter Massgefässe durchgeführt. Diese Sorgfalt war schon deshalb sehr notwendig, da bei der Titration der Chromsäure nur immer sehr kleine Mengen der ursprünglichen Gleichgewichtslösung verwendet werden konnten, wodurch sich etwaige Versuchsfehler ungeheuer multipliziert hätten.

Wider alles Erwarten versagte auch diese letzte Versuchsreihe. Es würde hier zu weit führen, die Ergebnisse jedes einzelnen Versuches und die daraus sich ergebenden Folgerungen zu erörtern. Zusammenfassend soll das Gesamtergebnis mitgeteilt werden.

Auch neben den konzentriertesten Chromsäurelösungen (100 ccm enthalten 100,2 g CrO_3) ist nur ein basischer Bodenkörper (Mol. Verh. CrO_3. : BeO = 1 : 5) beständig. Normales Berylliumchromat wurde nie als Bodenkörper beobachtet und scheint also auch gar nicht als solcher auftreten zu können. Bei anwachsender Verdünnung der Chromsäure nimmt der basische Charakter des Bodenkörpers schnell zu, und die Gleichgewichtslösung erweist sich als Dissoziationsgebiet des normalen Berylliumchromats. Die Kurve, die den Reaktionsverlauf illustrieren könnte, verfolgt bisher im allgemeinen den Verlauf einer Geraden, wie es dem Henryschen Gesetz entspricht. Der weitere Reaktionsverlauf wird dann erheblich verschleiert durch den Umstand, dass die zuerst entstandenen basischen Bodenkörper der iondispersen Gleichgewichtslösung gegenüber als kolloide Adsorptionsstoffe auftreten. Beide Reaktionstypen, die Adsorption und die Lösung bzw. elektrolytische Dissoziation lösen einander ab, bzw. verlaufen schon

einige Zeit nebeneinander, so dass eine einwandfreie Deutung der Versuchsergebnisse unmöglich ist.

Bei der Reaktion in dem System $BeO-CrO_3-H_2O$ hat man demnach mit allen drei typischen Reaktionsverläufen zu rechnen; in erster Linie mit einer Salzbildung, dann mit dessen Dissoziationsgebiet und schliesslich mit Adsorptionswirkung. Diese drei Vorgänge lassen sich aber nicht getrennt beobachten, sie verlaufen vielmehr nebeneinander.

Jedenfalls konnten durch die ganze Untersuchung die Ergebnisse der früheren Arbeit über Berylliumchromate betätigt werden. Es existieren keine basischen Berylliumchromsäureverbindungen bestimmter Zusammensetzung; die Existenz eines normalen, kristallisierten Berylliumchromates ist zum mindesten sehr zweifelhaft.

Ueber Berylliumchromite.

Das Chromihydroxyd besitzt als amphoterer Elektrolyt sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften. Das durch Aetzalkalien aus Lösungen der gewöhnlichen Chromisalze gefällte Chromihydroxyd löst sich in überschüssigem Aetzalkali wieder auf. In diesen alkalischen Lösungen spielt das Chromihydroxyd die gleiche Rolle wie die Tonerde in den Aluminaten, Zinkhydrat in Zinkaten, Berylliumhydrat in den Beryllaten, Plumbohydrat in den Plumbiten u. a.; d. h. das Chromihydrat tritt als schwache Säure auf, deren Verbindungen nur geringe Beständigkeit zeigen, da sie schon unter dem Einflusse der Zeit noch schneller beim Kochen wieder Chromihydroxyd ausscheiden. Ueber die Natur dieser alkalischen Chromlösungen sind die Ansichten geteilt. Einige Autoren fassen diese Lösungen als kolloide Lösungen von Chromihydroxyd in Laugen auf, während andere Autoren der Anschauung sind, dass in diesen alkalischen Lösungen die Bildung von Verbindungen des Chromhydroxyds, in welchem dessen Wasserstoff durch die Alkalimetalle ersetzt ist und die man als Chromite bezeichnet, stattfindet. Die Unter-

suchungen, die in neuester Zeit über die Natur der alkalischen Zink-, Aluminium-, Berylliumlösungen angestellt wurden, lassen die Vermutung berechtigt erscheinen, dass auch bei den alkalischen Chromlösungen die Verhältnisse ähnlich liegen. In konzentrierten Laugen wird sich das Chromihydrat unter Bildung von definierten Chromiten lösen, während in verdünnten Laugen das Chromihydrat voraussichtlich zum grössten Teil sich in kolloidem Zustand vorfinden wird, da die Chromite infolge des nur schwach sauren Charakters des Chromihydrates oder der chromigen Säure gegen Wasser nicht beständig sein können, sondern vielmehr infolge hydrolytischer Dissoziation sehr bald aufgespalten werden.

Die geschilderten Verhältnisse bedingen, dass die Chromite bis jetzt nur ziemlich mangelhaft untersucht wurden. Es erscheint aussichtslos, die Chromite aus alkalischen Chromsalzlösungen in wohl definierbarer Form zu isolieren, weshalb Kalium- und Natriumchromit bis jetzt noch nicht bekannt sind. Zur Herstellung der Chromite ist man deshalb in erster Linie auf die Schmelzflüsse angewiesen. In der Literatur sind zahlreiche Vorschläge zur Gewinnung von Chromiten zu finden.

Viard[1]) erhielt durch Glühen von Oxyden mit Kaliumdichromat und Auslaugen des Schmelzkuchens Chromite. In ähnlicher Weise verfuhr Moissau[2]) und Dufau[3]), indem sie die Komponenten (Metalloxyd und Chromioxyd) im elektrischen Ofen glühten. Ebelmen[4]) setzte beim Glühen der vermischten Oxyde noch Borsäure zu. Einen anderen Weg schlug Viard[5]) ein, indem er mit Hilfe eines Stickstoffstromes Metallchloriddämpfe über glühendes Kaliumchlorid leitete. Schliesslich ist noch zu erwähnen das Verfahren von Nichols[6]) und anderen, die durch Fällung von Metallsalz-

---

[1]) Comp. rend. **112** (1891), 1004.
[2]) An. chim. phys. [7] **4** (1895), 142.
[3]) Compt. rend. **121** (1895), 689 — **122** (1896), 1125.
[4]) Mem. de l'acad. des sciences **13** (1835), 530.
[5]) Compt. rend. **109** (1889), 142.
[6]) Americ. Journ. scienc. Sill. **47**, 16.

und Chromisalzlösungen mit Ammoniak oder Alkalien und Glühen des erhaltenen Niederschlages zu Chromiten gelangten. Persoz[1]) gibt an, dass er beim Glühen von verschiedenen Metallchromaten die entsprechenden Metallchromite erhielt. Im Gegensatz zu diesen Angaben gelangte in neuester Zeit Gröger[2]) zu dem Ergebnis, dass auf diesem Wege keine Chromite erhältlich sind, was er an zahlreichen Beispielen nachweisen konnte. Andere Bereitungsvorschriften schliessen sich mehr oder weniger an die geschilderten Verfahren an, so dass sie nicht weiter erwähnt werden sollen.

Die Angaben, die über die Zusammensetzung der erhaltenen Chromite gemacht wurden, sind alle mit einer gewissen Vorsicht aufzunehmen. Es finden sich nur in seltenen Fällen Angaben, auf welche Weise die Chromite auf ihre Zusammensetzung hin geprüft wurden. Es wurden zumeist nur die äusseren Eigenschaften beschrieben und die Chromite als verschieden gefärbte, kristallinische oder amorphe Produkte geschildert. Das hat wohl seinen Grund darin, dass die Analysen des Chromihydroxydes und der Chromite nur schwer und mit wenig befriedigendem Ergebnis durchzuführen sind. Nach den Angaben der Literatur arbeiteten viele Autoren mit wechselnden und beliebigen Mengen der Komponenten, und es lässt sich nur selten ersehen, auf welche Weise das überschüssige Metalloxyd bzw. Chromioxyd von dem event. gebildeten Metallchromit getrennt wurden. Auf diesen Umstand hat auch schon Gröger[3]) hingewiesen.

Der Zweck der vorliegenden Untersuchungen war die in der Literatur vorhandenen Angaben über Berylliumchromite nachzuprüfen.

Die einzigen Angaben über Berylliumchromit (normales Chromit $BeO \cdot Cr_2O_3$) stammen von Mallard.[4]) Aus dem Nachlasse Ebelmens gelangten an Mallard verschiedene künst-

[1]) Compt. rend. **53**, 69.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **76** (1912), 30.
[3]) loc. cit.
[4]) Compt. rend. **105** (1887) 1261.

lich hergestellte Mineralien, darunter Chrysoberyll $Be(AlO_2)_2$. Da dieses Mineral der Spinellgruppe im Gegensatz zu den übrigen regulär kristallisierten Gliedern eine rhombische pseudohexagonale Form aufwies, suchte Mallard festzustellen, ob auch die analoge Verbindung $Be(CrO_2)_2$ analoge Kristallform zeigte. Das durch Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Beryllerde bei Gegenwart von Borsäure von Ebelmen künstlich hergestellte Berylliumchromit zeigte unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung viele Aehnlichkeit in Form und Gruppierungen mit der geschätzten Chrysoberyllvarietät dem Alexandrit. Angaben über Analysen sind nicht zu finden. Die auffallende Tatsache, dass das Berylliumchromit innerhalb der Spinellgruppe eine isolierte Stellung einnimmt, lassen schon die Angaben Mallards zweifelhaft erscheinen, zudem auch noch jede weitere Charakterisierung fehlt.

In erster Linie wurde versucht, unter Benützung von Mallards Angaben zu dem normalen Berylliumchromit zu gelangen.

Nach molekularen Verhältnissen wurde reines Cr_2O_3 und reines Berylliumoxyd unter Zugabe von geschmolzener Borsäure in feinst gepulvertem Zustande gemischt, mit Wasser befeuchtet, auf dem Wasserbade eingetrocknet und wieder zerrieben. Die Menge der zugesetzten Borsäure variierte bei den einzelnen Versuchen und betrug 100 bis 300 Proz., berechnet auf die Menge Cr_2O_3; auch die molekularen Verhältnisse zwischen Cr_2O_3 und BeO wurden verschiedentlich modifiziert. Die Mischungen wurden überm Bunsenbrenner oder im Gebläse oder im elektrischen Widerstandsofen so lange erhitzt, bis ein glatter Schmelzfluss entstanden war. Die Schmelzen wurden mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, wobei sie zu einem graugrünen, feinen Pulver zerfielen. Nach dem gründlichen Auswaschen mit heissem Wasser wurde der zurückbleibende Schlamm noch wiederholt mit sehr viel konzentrierter Salzsäure ausgekocht, bis sich im Filtrat kein Beryllium mehr nachweisen liess. Das schliesslich erhaltene Produkt wurde auf Tontellern bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analyse wurde in der Weise durchgeführt, wie sie in Classens ausgewählten Methoden der analytischen Chemie 1, 640 über die Analyse des Chromeisensteins angegeben ist. Hiernach wird nach dem Vorschlag Reinhardts[1]) folgendermassen verfahren. In einem geräumigen Platintiegel wurden 12 Gramm Kaliumhydrosulfat zum Schmelzen gebracht und so lange erhitzt, bis das Wasser verjagt und die Masse ruhig floss. Nach dem Erkalten brachte man ca. 0,5 Gramm auf die Schmelze und erhitzte vorsichtig unter Vermeidung des Schäumens so lange, bis alles gelöst war. Schliesslich wurde die Hitze noch erheblich gesteigert, und nach dem Erkaltenlassen brachte man 12 Gramm eines Gemisches von 2 Teilen Natriumkarbonat und einem Teil Kaliumnitrat in den Tiegel und erhitzte noch etwa $^1/_2$ Stunde lang in heller Rotglut, wodurch alles Chrom in Alkalichromat verwandelt wurde. Die Schmelzen wurden in Wasser zu einem bestimmten Volumen gelöst; es wurde dann versucht, in dieser Lösung das Alkalichromat nach den gewöhnlichen Methoden jodometrisch zu bestimmen. Es gelang jedoch nie, übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten, da die in der Lösung vorhandenen salpetrigsauren Salze sich auch durch Kochen nicht völlig zerstören liessen und so die Filtration erheblich störten. Es wurde deshalb die Bestimmung der Chromsäure in der Weise durchgeführt, dass sie als Bariumchromat gefällt und dessen Chromsäuregehalt auf jodometrischem Wege festgestellt wurde. Auf diesem Wege konnten nur schlechte Ergebnisse erhalten werden.

Die Aufschlusslösung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Bariumchlorid ausgefällt. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag, bestehend aus Bariumsulfat und Bariumchromat abfiltriert, mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die Filter samt Niederschlägen wurden mit 10 Proz. Salzsäure mehrere Stunden digeriert und die nochmals verdünnten salzsauren Lösungen nach gewöhnlicher Weise titriert.

[1]) Chem. Zeitg. **13** (1889), 430.

Diese beschriebene Methode, die von allen in der Literatur auffindbaren Verfahren als die einwandfreieste erschien, ist mit vielen Fehlern behaftet, die das endgültige Ergebnis weitgehend beeinflussen. Diese Fehlermöglichkeiten sind in erster Linie die vielen einzelnen Operationen und dann schliesslich auch die bis jetzt nur wenig beachtete Löslichkeit des Bariumchromats in Alkaliacetat, das bei der Neutralisierung mit Essigsäure entsteht. Jedenfalls waren jedoch die analysierten Berylliumoxyd-Chromoxydverbindungen keine einheitlichen chemischen Individuen. Die Molekularverhältnisse $BeO : CrO_3$ schwankten innerhalb ziemlich weiter Grenzen und standen in keinem rationalen Verhältnis. Es dürfte deshalb die Annahme berechtigt erscheinen, dass die vorliegenden Stoffe, die also durch Zusammenschmelzen von Chromoxyd mit Berylliumoxyd entstanden sind, keine einheitliche Berylliumchromite darstellen.

Weitere Versuche wurden angestellt, um durch Glühen von Berylliumchromsäureverbindungen zu Berylliumchromiten zu gelangen.

Auflösungen von Berylliumhydroxyd in Chromsäurelösungen ergeben beim Eindunsten harzähnliche Rückstände, aus denen keine Kristalle von Berylliumchromat erhalten werden können. Diese Rückstände, die Berylliumoxyd und CrO_3 in verschiedenen Verhältnissen enthielten, wurden mit oder ohne Zugabe von Borsäure geglüht und die Glührückstände, wie oben ausgeführt, mit Salzsäure ausgelaugt und analysiert. Es entstanden öfters kleine glänzende Kriställchen, die aber bei ihrer Prüfung keinen Berylliumgehalt aufwiesen, deshalb kristallinisches Chromoxyd darstellten. Die verschiedenen berylliumhaltigen, graugrünen Stoffe ergaben bei der Analyse ebenfalls keine eindeutigen Molekularverhältnisse zwischen $BeO : Cr_2O_3$.

Zu dem gleichen Ergebnis gelangte auch in neuester Zeit Gröger,[1]) der eine grosse Anzahl von Metallchromaten

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **76** (1912), 30.

durch Glühen in die entsprechenden Metallchromite überzuführen versuchte. Die von ihm aus den Glührückständen isolierten Chromite enthielten ebenfalls Metalloxyd und Chromoxyd in keinem stöchiometrischen Verhältnis. Wahrscheinlich sind die Chromite von Gröger und die beschriebenen »Berylliumchromite« als feste Lösungen zu betrachten.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurden schon in mehreren Fällen einheitliche Chromite erhalten, indem, wie z. B. beim Magnesiumchromit, molekulare Mengen von Magnesiumsalz und Chromisalz in wässerigen Lösungen vermengt, mit Ammoniak gefällt und der erhaltene Niederschlag nach dem Glühen so lange mit Salzsäure behandelt wurde, bis alle lösbaren Bestandteile entfernt waren. Dieses Verfahren bot auch die Aussicht zu einheitlichen Berylliumchromiten zu gelangen; es lässt sich nämlich dadurch eine so gründliche und gleichmässige Durchmischung der Komponenten erreichen, wie sie auf trockenem, mechanischem Weg nicht möglich ist.

Als Lösungen wurden benutzt:

a) eine Lösung von Chromalaun mit einem Gehalt von $^1/_{10}$ Mol. (49,957 g $CrK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$): 250 ccm;

b) eine Lösung von Berylliumsulfat mit einem Gehalt von $^1/_{10}$ Mol. (17,71 g $BeSO_4 \cdot 4\,H_2O$): 250 ccm.

Von diesen Lösungen wurden wechselnde Mengen nach verschiedenen, molekularen Verhältnissen gemischt, mit Ammonchlorid versetzt und heiss mit Ammoniak gefällt. Die Niederschläge wurden abgesaugt, ausgewaschen und auf Tontellern bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die molekularen Verhältnisse der Komponenten wurden so gewählt, dass:

1. ein grosser Ueberschuss von BeO,
2. ein grosser Ueberschuss von Cr_2O_3 in den Niederschlag gelangte und,
3. standen BeO zu Cr_2O_3 in stöchiometrischem Verhältnis des normalen Berylliumchromits $Be(CrO_2)_2$.

Die trockenen zerriebenen Pulver zeigten je nach dem Chromgehalt bläuliche bis blaugrüne Färbungen. Von diesen

Stoffen wurden grössere Mengen in Platintiegeln im Hempelofen so lange geglüht, bis nach dem Erkalten keine Farbenänderung mehr zu erkennen war. Dies beanspruchte mindestens 5—7 Stunden. Die Schmelzen wurden aufs feinste zerrieben und so lange mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht, bis sich in den Filtraten weder Beryllium noch Chrom nachweisen liessen. Die ausgewaschenen Niederschläge wurden dann schliesslich auf Tontellern bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Schon an der Farbe liessen sich drei Typen unterscheiden. War in der Ausgangslösung Beryllium in Ueberschuss, zeigte der endgültige Stoff eine ausgesprochene blaugrüne Farbe; bei den Ausgangsverhältnissen, wie sie dem normalen Chromit entsprechen, ergaben sich grasgrüne und bei überschüssigem Chromgehalt der Ausgangslösung graugrün gefärbte Körper.

Die Analyse erfolgte anfangs nach dem oben beschriebenen Aufschlussverfahren mit Kaliumbisulfat und Natriumnitrat. Da die erhaltenen Resultate nur wenig übereinstimmten, wurde die in neuester Zeit von Gröger[1]) vorgeschlagene jodometrische Bestimmung des gebundenen Chromoxyds durchgeführt. Dieses elegante Verfahren lieferte in kurzer Zeit genaue und übereinstimmende Resultate. Die Grögersche Methode gründet sich auf das von Storer[2]) angegebene Aufschliessungsverfahren, das darin besteht, dass das unlösliche Chromoxyd durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure und Kaliumchlorat in die leicht lösliche Chromsäure übergeführt wird. Gröger stellte fest, dass die Bestimmung der Chromsäure in dieser Aufschlusslösung durch Ausfällung als Bariumchromat keine guten Resultate liefert. Das gleiche Ergebnis lieferte auch die Untersuchung der Berylliumchromite nach dem Sulfatnitrataufschlussverfahren, wie schon oben erwähnt wurde. Die ungenaue Fällungsmethode ersetzte dann Gröger durch die jodometrische Bestimmung der Chrom-

[1]) Zeitschr. f. anorg Chem. **81** (1913), 233.
[2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **9** (1870), 71.

säure in der Aufschlusslösung, nachdem er gefunden hatte, dass die Produkte, welche bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumchlorat entstehen, in jener Verdünnung, wie sie bei der Bestimmung der Chromsäure der Aufschlusslösung vorliegt, während der für die Titration erforderlichen Zeit aus Jodkaliumlösung kein Jod ausscheidet.

Die Analyse der Berylliumchromatverbindungen wurde in folgender Weise durchgeführt. In einem flachen Erlenmeyerkolben von 300 ccm Inhalt wurden ungefähr 0,3 bis 0,5 g der Substanz mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1,4) übergossen, der Kolben mit einem kleinen Trichter lose verschlossen und auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Nach und nach wurde innerhalb eines Zeitraumes von mindestens 2 Stunden in kleinen Anteilen etwa 2 g Kaliumchlorat eingetragen; nach dieser Zeit war in allen Fällen die Aufschliessung beendet, und es wurde dann der offene Kolben noch 2 Stunden lang zur Austreibung des absorbierten Chlors erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Aufschlusslösungen auf 250 ccm aufgefüllt, und je 50 ccm dieser verdünnten Lösungen titriert, wobei die von Seubert und Henke[1]) angegebenen Vorsichtsmassregeln zur Erzielung genauer Resultate beobachtet wurden.

Diese Methode verdient wegen ihrer schnellen Durchführbarkeit und ihrer zuverlässigen Ergebnisse die weitestgehende Anwendung.

Ergebnisse der Analyse:

1. Berylliumchromverbindung, hergestellt aus Berylliumsulfat und Chromalaun im molekularen Verhältnis 1 : 1 ($BeO : Cr_2O_3$), angewandte Menge 0,2649 g, 50 ccm der Aufschlusslösung (insgesamt 250 ccm) = 0,0530 g Substanz verbrauchten im Mittel 17,91 ccm $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung. 1 ccm $^1/_{10}$ norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,002537 g Cr_2O_3. Hieraus berechnet sich der Gehalt an Cr_2O_3:

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. (1900) 1147.

	Gefunden:		Berechnet:
Cr_2O_3	85,70%		85,85%
BeO	14,30%	(Rest)	14,15%
	100,00		100,00

Molekularverhältnis $Cr_2O_3 : BeO = 1 : 1$.

Nach dem Ergebnis der Analysen ist die vorliegende Verbindung als normales Berylliumchromit $BeCr_2O_4$ anzusehen.

2. Berylliumchromverbindung, hergestellt aus Berylliumsulfat und Chromalaun mit grossem Ueberschuss an Berylliumsalz.

Angewandte Menge: 0,2553 g, 50 ccm der Aufschlusslösung (insgesamt 250 ccm) = 0,0511 g Substanz verbrauchten im Mittel 14,77 ccm $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung.

	Gefunden:		Berechnet:
Cr_2O_3	75,10%		75,20%
BeO	24,90%	(Rest)	24,80%
	100,00		100,00

Molekularverhältnis $Cr_2O_3 : BeO = 1 : 2$.

Nach dem Ergebnis der Analysen ist die vorliegende Verbindung als basisches Berylliumchromit $BeCr_2O_4 \cdot BeO = Be_2Cr_2O_5$ anzusehen.

3. Berylliumchromverbindung hergestellt aus Berylliumsulfat und Chromalaun mit grossem Ueberschuss an Chromalaun.

Angewandte Menge: 0,2847 g, 50 ccm der Aufschlusslösung (insgesamt 250 ccm) = 0,0569 g Substanz verbrauchten im Mittel 18,31 ccm $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfatlösung.

	Gefunden:		Berechnet:
Cr_2O_3	92,53%		92,39%
BeO	7,47%	(Rest)	7,61%
	100,00		100,00

Molekularverhältnis $Cr_2O_3 : BeO = 2 : 1$.

Nach dem Ergebnis der Analysen ist die vorliegende Verbindung als saures Berylliumchromit $BeCr_2O_4 \cdot Cr_2O_3 = BeCr_4O_7$ anzusehen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die in der Literatur vorhandenen Angaben über Berylliumchromit einer Nachprüfung unterzogen.

2. Es gelang, drei definierte Berylliumchromite herzustellen.

Schluss.

1. Es gelang, reines metallisches Beryllium durch Reduktion von Berylliumoxyd mit einem Gemische von Calcium und Aluminium nach dem aluminothermischen Verfahren bei gleichzeitiger und schneller Zuführung grosser Wärmemengen herzustellen. Das erhaltene Beryllium stellt ein hartes Metall vom spezifischen Gewicht 1,6 dar. In seinem chemischen Verhalten glich es am meisten dem Aluminium.

2. Die physikalisch-chemische Untersuchung des Systems $BeO — CrO_3 — H_2O$ ergab, dass die in der Literatur angegebenen basischen Berylliumchromate nicht als definierte chemische Verbindungen anzusehen sind, sondern zufällig zustande gekommene Gebilde bzw. feste Lösungen darstellen. Auch die Existenz eines normalen, kristallisierten Berylliumchromates ist als zweifelhaft zu betrachten.

3. Die Literaturangaben über Berylliumchromit wurden einer Nachprüfung unterzogen. Es konnten drei einheitliche Berylliumverbindungen der chromigen Säure hergestellt werden: $BeCr_2O_4$, $Be_2Cr_2O_5$ und $BeCr_4O_7$.

Lebenslauf.

Ich, Max. Engelhard, wurde am 24. Dezember 1877 zu Frankfurt a. Main als Sohn des Apotheken- und Fabrikbesitzers Karl Engelhard geboren. Daselbst besuchte ich das Städtische Gymnasium und das Realgymnasium Wöhlerschule, welches ich 1898 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich trat dann in die Waisenhausapotheke zu Halle a. S. als Lehrling ein und bestand 1900 in Merseburg die pharmazeutische Vorprüfung. Nach $1^1/_2$jähriger Tätigkeit im Apothekerberuf widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Universitäten Genf, Heidelberg und Leipzig, wo ich 1906 die chemische Verbandsprüfung ablegte. Darnach war ich im Geschäft meines Vaters tätig. Mit dem Wintersemester 1910/11 nahm ich meine Studien an der Universität München wieder auf.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 5

Das metallische Beryllium und seine aluminothermische Darstellung 6

Ueber Berylliumchromate 26

Ueber Berylliumchromite 39

Schluss 49